Über teilweise methylierte Disaccharide. Versuche an Maltose.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Wolfgang Gramberg

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 1940
Tag der Promotion: 21. Mai 1940

Referenten: Prof. Dr. K. Hess
Prof. Dr. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft
(Heft 11, 1939)

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Theoretischer Teil 5

2. Versuche 6

2.3.6.8.9-Pentamethyl-benzyliden-β-benzylmaltosid 6

2.3.6.8.9-Pentamethyl-β-benzylmaltosid 7

2.3.6.8.9-Pentamethyl-10.12-diacetyl-β-benzylmaltosid 7

2.3.6.8.9-Pentamethyl-10.12-dibenzoyl-β-benzylmaltosid 8

2.3.6.8.9-Pentamethyl-12-trityl-β-benzylmaltosid 8

Abspaltung der Trityl-Gruppe 9

2.3.6.8.9-Pentamethyl-10-phenylacetyl-12-trityl-β-benzylmaltosid 9

2.3.6.8.9-Pentamethyl-10-benzoyl-12-trityl-β-benzylmaltosid 10

Tosylierungsversuche an 2.3.6.8.9-Pentamethyl-12-trityl-β-benzylmaltosid ... 10

2.3.6.8.9.10-Hexamethyl-12-benzoyl-β-benzylmaltosid 10

Hydrolyse des 2.3.6.8.9.10-Hexamethyl-12-benzoyl-β-benzylmaltosid zu Trimethyl-benzylglukosid und Trimethylglukose 12

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548011_0192

Über teilweise methylierte Disaccharide. Versuch an Maltose

Während man bei den Monosacchariden über eine große Zahl von Möglichkeiten verfügt, um eine auswählende Substitution der OH-Gruppen vorzunehmen, sind derartige Substitutionen bei Disacchariden bisher nur in verhältnismäßig wenigen Fällen[1]) durchgeführt worden. Es ist für weitere Synthesen im Rahmen der Polysaccharid-Chemie nützlich, festzustellen, in welchem Umfang derartige Verfahren, die sich bei den Monosacchariden bewährt haben, auf Disaccharide übertragbar sind. K. Hess, H. von Hammerstein und W. Gramberg[2]) berichteten über die Darstellung von 2.3.6.8.9-Pentamethyl-β-benzylmaltosid und 2.3.6.8.9-Pentamethyl-β-benzylcellobiosid, wobei in Anlehnung an die bekannte auswählende Methylierung bei α- und β-Methylglucosid in 2- und 3-Stellung als Abdeckung der OH-Gruppen an C-Atom 10 und C-Atom 12 in den Disacchariden die Kondensation mit Benzaldehyd gewählt worden war. Nach dem Vorbild der bei den Methylglucosiden glatt erfolgenden weiteren auswählenden Methylierung der primären Alkohol-Gruppe im Verlaufe der bekannten Reaktionsfolge: Tritylierung (C6) → Tosylierung (C4) → Enttritylierung → Methylierung (C6) sollte bei dem Maltosederivat die OH-Gruppe an C12 methyliert werden, um zu der für weitere Synthesen wichtigen 2.3.6.8.9.12-Hexamethylmaltose zu gelangen. Die Reaktionen nahmen indessen teilweise einen anderen Verlauf.

2.3.6.8.9-Pentamethyl-β-benzylmaltosid, dessen Darstellung gegenüber der früher gegebenen Vorschrift verbessert werden konnte, reagiert mit Tritylchlorid-Pyridin zunächst zu dem erwarteten 12-Trityläther. Der Äther krystallisiert nicht. Die völlige Abtrennung des Triphenylcarbinols vom Trityläther gelang nur durch Hochvakuumsublimation. Es sei hervorgehoben, daß sich dieses Verfahren überhaupt zur Isolierung und Reinigung der Substanzen bei der Durchführung der Reaktionen an Disacchariden als unentbehrlich erwiesen hat.

Durch Abspaltung der Trityl-Gruppe mit HCl-Eisessig wird das gut krystallisierte Pentamethyl-benzylmaltosid zurückgebildet, wobei zur Schonung der Maltosebindung bestimmte Bedingungen einzuhalten sind. Aus der Rückgewinnung des Pentamethyl-benzylmaltosids ist zu folgern, daß bei der Abspaltung von Trityl sowie auch bei der Tritylierung selbst tiefer greifende Änderungen nicht stattgefunden haben.

Ein gegenüber den Monosacchariden abweichendes Verhalten zeigt der Trityläther bei der Einwirkung von Tosylchlorid-Pyridin. Während dabei 2.3-Dimethyl-6-trityl-α- (bzw. β) -methylglucosid sehr leicht 2.3-Dimethyl-4-tosyl-trityl-methylglucosid liefert, läßt sich der entsprechende Maltoseäther nicht tosylieren. Selbst bei einer Reaktionstemperatur von 180° tritt eine Veresterung nicht ein (vergl. Tafel 1 auf S. 1903). Demgegenüber läßt sich der Trityläther leicht mit Benzoylchlorid (sowie auch mit Phenylessigsäurechlorid) verestern. Nach Abspaltung von Benzoyl und Trityl liefert

[1]) B. Helferich u. Mitarbb., A. **450**, 229 [1926]; **465**, 166 [1928]; B. **64**, 109 [1931]; K. Freudenberg u. Mitarbb. B. **61**, 1746 [1928].

[2]) I. Mitteil.: K. Hess, H. v. Hammerstein u. W. Gramberg, B. **70**, 1134 [1937].

auch das Benzoat das Pentamethyl-β-benzylmaltosid zurück, so daß auch bei der Benzoylierung keine Komplikationen auftreten. Die an dem Benzoat vorgenommenen Reaktionen nehmen aber nicht mehr den beabsichtigten Verlauf.

Pentamethyl-10-benzoyl-12-trityl-β-benzylmaltosid gibt zwar die Trityl-Gruppe wie oben bei milden Bedingungen leicht ohne Spaltung der Maltosebindung ab, bei der nachfolgenden Methylierung mit Jodmethyl-Silberoxyd entsteht aber nicht das gesuchte 2.3.6.8.9.*12*-Hexamethyl-*10*-benzoyl-β-benzylmaltosid, sondern der isomere Ester (2.3.6.8.9.*10*-Hexamethyl-*12*-benzoyl-β-benzylmaltosid), denn bei der Verseifung der Benzoyl-Gruppe entsteht ein Hexamethyläther, der bei vorsichtiger Hydrolyse 2.3.6-Trimethyl-β-benzyl-glucosid und 2.3.4-Trimethylglucose liefert. Es ist also eine Wanderung der Benzoyl-Gruppe erfolgt, sehr wahrscheinlich im Laufe der Enttritylierung durch Säurewirkung[3]). Eine derartige Benzoylwanderung ist bei Monosacchariden wiederholt beobachtet worden[4]). Auch bei Disacchariden erweist sich die Benzoyl-Gruppe zur Abdeckung von Hydroxyl an C10 (entsprechend C4 bei Monosaccharid) bei auswählenden Substitutionen als nicht geeignet.

Da die Tosylierung beim 2.3-Dimethyl-6-trityl-α- (bzw. β) -methylglucosid glatt verläuft, ist kaum anzunehmen, daß für das Versagen bei dem Maltosederivat eine räumliche Behinderung durch die nachbarliche Trityl-Gruppe die wesentliche Ursache ist. Es ist wahrscheinlich, daß hierfür die andere Glucose-Gruppe der Maltose eine entscheidende Rolle spielt (nicht gestreckte Lage der beiden Glucose-Gruppen).

2.3.6.8.9-Pentamethyl-benzylmaltosid liefert bei der Einwirkung von Benzoylchlorid-Pyridin leicht und in guter Ausbeute ein gut krystallisiertes Dibenzoat und bei der Einwirkung von Acetylchlorid-Pyridin ein gut krystallisiertes Diacetat. Die OH-Gruppe an C-Atom 10 in dem Maltoseäther ist danach grundsätzlich leicht veresterbar[5]).

Beschreibung der Versuche.

2.3.6.8.9-Pentamethyl-benzyliden-β-benzylmaltosid.

Gegenüber der früher gegebenen Vorschrift[6]) wird die Ausbeute an reiner umkrystallisierter Substanz wesentlich erhöht, wenn die Ansätze bei kleineren Mengen mit größerem Überschuß an Silberoxyd durchgeführt werden. 1 g Benzyliden-β-benzylmaltosid wird mit 10 g frisch gefälltem, völlig trocknem Silberoxyd und 30 ccm Jodmethyl (statt 5 g Substanz, 21 g Ag_2O und 55 g JCH_3) 24 Stdn. auf 40° erhitzt, wobei das Silberoxyd in zwei Portionen zugegeben wird. Es werden jeweils mehrere Ansätze vereinigt und wie früher aufgearbeitet. Nach dem Umlösen aus Äthanol werden in der Mutterlauge verbleibende mindermethylierte Anteile unter Einhaltung derselben Mengenverhältnisse weiter methyliert und dies so oft wiederholt bis praktisch die gesamte Substanz den berechneten Methoxylgehalt aufweist (nahezu quanti-

[3]) Vergl. dazu P. E. Verkade, J. van der Lee u. W. Meerburg, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 369 [1937].

[4]) H. Ohle, B. **57**, 405 [1924]; P. Brigl u. H. Grüner, A. **495**, 60, insbesondere S. 65/66 [1932]; H. Ohle u. K. Tessmar, B. **71**, 1843 [1938]; vergl. auch B. Helferich u. W. Klein, A. **450**, 221 [1926]; **455**, 173 [1927].

[5]) Die Untersuchung wird fortgesetzt.

[6]) K. Hess, H. v. Hammerstein u. W. Gramberg, B. **70**, 1138 [1937].

tative Ausbeute an reiner Substanz). Schmp. 140° (statt 132—133°). Löslichkeitsverhältnisse und Drehwerte wie früher angegeben. Bei der Methoxylbestimmung[7]) muß nacheinander 2 Stdn. auf 80° und 30 Min. auf 140—145° erhitzt werden (ber. OCH_3 26.25; gef. 25.95, 26.16, 25.61). Hält man bei der Methoxylbestimmung niedrigere Temperaturen ein, so liegen die Methoxylzahlen leicht 4—5% zu tief.

2.3.6.8.9-Pentamethyl-β-benzylmaltosid.

Die Ausbeute bei der Abspaltung der Benzylidengruppe läßt sich noch dadurch etwas erhöhen, daß man die Konzentration der methylalkoholischen Salzsäure wesentlich herabsetzt ($n/_{250}$ statt $n/_{10}$). Portionen von 5 g Pentamethyl-benzyliden-β-benzylmaltosid werden in 100 ccm $n/_{250}$ methylalkoholische Salzsäure 1 Min. im Sieden gehalten. Nach dem Neutralisieren mit methylalkoholischem Natriummethylat wird eingedampft, in Aceton aufgenommen und vom Kochsalz abfiltriert. Die Substanz läßt sich besonders gut aus Benzol-Petroläther umkrystallisieren. Ausb. 2.8 g (66% d. Th.). Schmp. 109.5—110.5°[8]).

3.125 mg Sbst.: 5.32 ccm $n/_{30}$-$Na_2S_2O_3$ (f = 1.0571).

$C_{24}H_{38}O_{11}$ (502.54). Ber. OCH_3 30.88. Gef. 31.01[9]).

$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.38^0 \times 1.5)/(1.0 \times 16.145) = +35.3^0$ (Methanol).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.56^0 \times 1.5)/(1.0 \times 16.845) = +49.9^0$ (Chloroform).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.44^0 \times 1.5)/(1.0 \times 16.410) = +40.2^0$ (Aceton).

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen bleibt zwar etwas Ausgangsmaterial unangegriffen (in der Mutterlauge des Reaktionsproduktes), das aber leicht durch Umkrystallisieren aus Methanol in reiner Form zurückgewonnen werden kann.

Eine Spaltung der Maltose-Bindung erfolgt bei der verwendeten Salzsäure-Konzentration so gut wie nicht. Bei Erhöhung der Salzsäure-Konzentration macht sich diese Spaltung schnell bemerkbar. Bei Verwendung von $n/_{10}$ methylalkoholischer Salzsäure sinkt die Ausbeute an Pentamethylat leicht auf 40% d. Th. und niedriger; in der Mutterlauge treten die Spaltstücke der Maltose auf.

2.3.6.8.9-Pentamethyl-10.12-diacetyl-β-benzylmaltosid.

250 mg Pentamethyl-benzylmaltosid werden in einer Mischung von 4.0 ccm Essigsäureanhydrid und 1.5 ccm Pyridin 20 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Nach dem Eingießen in Eiswasser wird mit Chloroform ausgezogen und mit Wasser durchgeschüttelt. Der Chloroform-Rückstand wird aus Äther-Petroläther umkrystallisiert; Ausb. 210 mg (75% d. Th.). Schmp. 85—86°.

4.916 mg Sbst.: 10.335 mg CO_2, 3.140 mg H_2O. — 3.40 mg Sbst.: 5.76 ccm $n/_{30}$-$Na_2S_2O_3$ (f = 0.9025).

$C_{28}H_{42}O_{13}$ (586.61). Ber. C 57.33, H 7.22, OCH_3 26.45.
Gef. „ 57.37, „ 7.15, „ 26.37.

$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.38^0 \times 1.5)/(1.0 \times 15.345) = +29.5^0$ (Methanol).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.40^0 \times 1.5)/(1.0 \times 14.655) = +40.9^0$ (Chloroform).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.45^0 \times 1.5)/(1.0 \times 16.280) = +41.5^0$ (Benzol).

---

[7]) F. Neumann, B. **70**, 734 [1937]; Titration nach Vieböck u. Brecher, B. **63**, 3207 [1930].

[8]) Der früher angegebene Schmelzpunkt von 103—104° ist zu niedrig.

[9]) CH-Best. in Mitteil. I.

Die Substanz ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Petroläther.

2.3.6.8.9-Pentamethyl-10.12-dibenzoyl-β-benzylmaltosid.

100 mg Maltosid werden mit 60 mg Benzoylchlorid (2.1 Mol.) in 1.5 ccm Pyridin 2 Stdn. auf 115° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Pyridins im Vak. wird ohne weiteres aus Äthanol umkrystallisiert. Ausb. 128 mg (90% d. Th.). Schmp. 146.5°.

5.191 mg Sbst.: 12.210 mg CO_2, 3.010 mg H_2O. — 2.935 mg Sbst.: 3.73 ccm $n/_{30}$-$Na_2S_2O_3$ (f = 0.9892).

$C_{38}H_{46}O_{13}$ (710.74). Ber. C 64.21, H 6.52, OCH_3 21.83.
Gef. ,, 64.17, ,, 6.49, ,, 21.67.

$[\alpha]_D^{20}$: (+0.52° × 1.5)/(1.0 × 15.095) = +51.7° (Benzol).
$[\alpha]_D^{20}$: (+0.69° × 1.5)/(1.0 × 15.035) = +68.8° (Chloroform).
$[\alpha]_D^{20}$: (+0.50° × 1.5)/(1.0 × 15.470) = +48.5° (Aceton).

Die Substanz hat ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Sie ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer löslich in Äther, kaltem Methanol und Äthanol, unlöslich in Petroläther.

2 3.6.8.9-Pentamethyl-12-trityl-β-benzylmaltosid.

Eine Lösung von 3.0 g Pentamethyl-benzylmaltosid und 2.0 g Tritylchlorid (1.2 Mol.) in 5 ccm Pyridin wird 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen[10]). Nach dem Abtreiben des Pyridins im Vak. wird der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung über Sulfat wird der Rückstand im Hochvakuum (10^{-4} mm) sublimiert. Beigemengtes Tritanol sublimiert zwischen 60 und 120°, der Tritylzucker bei etwa 215°. Das Sublimat des Tritylzuckers besteht aus sehr kleinen Drusen, die ihren krystallinen Charakter leicht unter dem Mikroskop erkennen lassen. Ausb. 2.82 g (61% d. Th.).

Es ist nicht gelungen, die Substanz aus Lösungen krystallisiert abzuscheiden. Aus den üblichen organischen Lösungsmitteln, in denen sie ausnahmslos spielend leicht löslich ist, hinterbleibt sie beim Abdunsten stets als farbloser Sirup. Auch durch Fällung dieser Lösungen mit Petroläther, worin die Substanz unlöslich ist, scheidet sie sich nur ölig bzw. als Sirup ab. Von heißem Hexan wird die Substanz aufgenommen und fällt daraus nach längerer Zeit in voluminösen Flocken aus, die nach dem Abfiltrieren ein lockeres, nicht krystallisiertes Pulver geben. Schmp. des Sublimats unscharf zwischen 70 und 80°.

4.289, 4.969 mg Sbst.: 10.635, 12.325 mg CO_2, 2.840, 3.24 mg H_2O. — 3.425 mg Sbst.: 3.98 ccm $n/_{30}$-$Na_2S_2O_3$ (f = 1.0571).

$C_{43}H_{52}O_{11}$ (744.84). Ber. C 69.34, H 7.04, OCH_3 20.83.
Gef. ,, 67.64, 67.68, ,, 7.41, 7.30, ,, 21.17.

Bei der Kohlenwasserstoffanalyse ergeben sich bei stimmenden Werten für den Wasserstoffgehalt stets um etwa 1.5% zu niedrige Kohlenstoffwerte,

[10]) Die Reaktion ist auch wiederholt bei höherer Temperatur und entsprechend kürzerer Zeit (z. B. 2 Stdn. bei 100°) durchgeführt worden.

was wahrscheinlich auf die schwere Verbrennbarkeit der Substanz zurückzuführen ist[11]).

$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.43^0 \times 1.5)/(1.0 \times 16.45) = +39.2^0$ (Methanol).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.40^0 \times 1.5)/(1.0 \times 17.02) = +35.3^0$ (Chloroform).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.39^0 \times 1.5)/(1.0 \times 17.43) = +33.6^0$ (Benzol).

Abspaltung der Trityl-Gruppe: Als zur Abspaltung der Trityl-Gruppe geeignet erwies sich eine 1.5 Gew.-proz. Lösung von HCl in Eisessig. Bei Verwendung von Bromwasserstoff erfolgt leicht Aufspaltung der Maltose-Bindung bzw. Abspaltung der Benzyl-Gruppe.

400 mg Pentamethyl-trityl-benzylmaltosid werden in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit so viel HCl-Eisessig versetzt, daß insgesamt 1.5 ccm Lösung mit einem HCl-Gehalt von 1.2 Mol. auf 1 Mol. Zucker vorliegen. Die Mischung wird sofort mit Eiswasser gekühlt und 15 Min. darin gelassen. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Tritylchlorids wird sofort bei möglichst tiefer Temperatur eingedampft und die letzten Spuren Eisessig im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute an reinem 2.3.6.8.9-Pentamethyl-β-benzylmaltosid: 130 mg (48% d. Th.). Schmp. (Mischprobe) 110°. Ber. OCH_3 30.88, gef. 30.72; $[\alpha]_D^{20}$: +34.8° (Methanol).

2.3.6.8.9-Pentamethyl-10-benzoyl-12-trityl-β-benzylmaltosid.

Das Benzoat wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Trityläther in Pyridinlösung dargestellt. Bequemer ist die Benzoylierung unmittelbar im Anschluß an die Tritylierung in derselben Reaktionslösung durchzuführen. 2.0 g Pentamethyl-benzylmaltosid werden in 6 ccm Pyridin mit 1.32 g Tritylchlorid (1.2 Mol.) während 5 Stdn. bei 20° zum Trityläther umgesetzt. Nach Zugabe von 0.75 ccm Benzoylchlorid (1.5 Mol.) wird 90 Min. auf 125° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Pyridins im Vak. wird in Chloroform aufgenommen, kurz mit verd. Sodalösung durchgeschüttelt und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird eingedampft und der Rückstand in 5 ccm Äthanol aufgenommen. In kurzer Zeit krystallisiert das als Nebenprodukt entstandene, in Äthanol sehr schwer lösliche Dibenzoat aus (755.2 mg). Das Filtrat wird eingedampft und zur Reinigung 3-mal der Sublimation im Hochvakuum unterworfen, wobei jedesmal ein Vorlauf und ein Nachlauf abgetrennt wird (Kontrolle des Reinheitsgrades der Hauptfraktion durch Methoxylbestimmung). Die Substanz sublimiert bei 225° und 4×10^{-5} mm und erweist sich nach der Sublimation unter dem Mikroskop als mikrokrystallin. Ebensowenig wie beim benzoylfreien Trityläther gelingt es, die Substanz aus Lösungen krystallin abzuscheiden. Ausb. 800 mg (24% d. Th.). Die Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich. Schmp. unscharf zwischen 70 und 80°.

2.74 mg Sbst.: 3.03 ccm $n/_{30}$-$Na_2S_2O_3$ (f = 0.9505). — 5.305 mg Sbst.: 13.465 mg CO_2, 3.140 mg H_2O.

$C_{50}H_{56}O_{12}$ (848.94). Ber. C 70.69, H 6.65, OCH_3 18.28.
Gef. „ 69.54[11]), „ 6.65, „ 18.12.

$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.395^0 \times 1.5)/(1.0 \times 13.865) = +42.7^0$ (Methanol).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.495^0 \times 1.5)/(1.0 \times 14.21) = +52.3^0$ (Chloroform).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.38^0 \times 1.5)/(1.0 \times 17.87) = +31.9^0$ (Benzol).

[11]) Vergl. dazu z. B. auch die Erfahrung bei F. Micheel u. H. Micheel, B. **65**, 261 [1932].

Einwirkung von Phenylacetylchlorid-Pyridin auf 2.3.6.8.9-Pentamethyl-12-trityl-β-benzylmaltosid.

130 mg Benzylmaltosid werden mit 30 mg Phenylessigsäurechlorid (1.1 Mol.) in 3 ccm Pyridin 20 Stdn. auf 70° erhitzt. Es wird mit viel Wasser gefällt, vom Öl dekantiert, in Aceton gelöst und mit Eiswasser gefällt. Die Fällung wird mit Chloroform aufgenommen, getrocknet und der Chloroformrückstand (130 mg) im Hochvakuum sublimiert (220°, 2×10^{-4} mm).

5.60 mg Sbst.: 5.82 ccm $n/_{30}$-$Na_2S_2O_3$ (f = 1.074).

$C_{51}H_{58}O_{12}$ (862.96). Ber. OCH_3 17.98. Gef. 16.7.

Da es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur darauf ankam, grundsätzlich festzustellen, ob sich die Substanz mit Phenylessigsäure verestern läßt, wurde der Ester nicht näher untersucht.

Abspaltung der Trityl- und Benzoyl-Gruppe: 200 mg Pentamethyl-benzoyl-trityl-benzylmaltosid werden mit 2.0 ccm $n/_7$-methyl-alkoholischem Natriummethylat 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit methylalkoholischer Salzsäure, Abfiltrieren von Kochsalz und Eindunsten wird der entstandene Benzoesäuremethylester mit warmem Petroläther ausgezogen und der Rückstand 2-mal aus Äther und einmal aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Ausb. 70 mg. Schmp. (Mischprobe) 110°.

Tosylierungsversuche an 2.3.6.8.9-Pentamethyl-12-trityl-β-benzylmaltosid.

Trotzdem die Versuchsbedingungen weitgehend variiert wurden (vergl. Tafel 1), war es nicht möglich, die Tosyl-Gruppe einzuführen. Stets waren die erhaltenen Produkte entweder schwefelfrei (Ausgangsmaterial) oder sie hatten nur sehr wenig Schwefel aufgenommen, wobei sich dann eine geringe Abspaltung von Trityl bemerkbar machte (Versuche 5 und 6 in Tafel 1).

Tafel 1.

Vers. Nr.	Trityläther in mg	Reaktions- -Dauer	-Temp.	Reaktionsprodukt % S*)
1	500**)	41 Stdn.	20°	0
2	300	4 Tage	35°	0
3	292	5 Stdn.	48°	0
4	100	2 Stdn.	115°	0.20
5	100	20 Stdn.	106°	0.72
6	150	2 Stdn.	160°	0.40
7	50	4 Stdn.	180°	0

*) Berechnet für den Tosylester des Benzylmaltosids 3.57 %.

**) Auf 100 mg Sbst. 40 mg Tosylchlorid (1.5 Mol.) und 1 ccm Pyridin.

2.3.6.8.9.10-Hexamethyl-12-benzoyl-β-benzylmaltosid.

600 mg 2.3.6.8.9-Pentamethyl-10-benzoyl-12-trityl-β-benzylmaltosid werden mit 1.9 ccm HCl-Eisessig (1.5 Mol. HCl auf 1 Mol. Substanz) 15 Min. bei 10° stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren des Tritylchlorids (65 mg) wird in Chloroform aufgenommen und zur Umwandlung des noch nicht entfernten Tritylchlorids in das Carbinol mehrmals mit Wasser

durchgeschüttelt. Aus dem Chloroform-Rückstand wird das Carbinol durch Hochvakuumsublimation bei 130° entfernt. Da das Reaktionsprodukt nach einmaliger Behandlung mit HCl-Eisessig noch tritylhaltig ist, wird die Behandlung zur Vervollständigung der Trityl-Abspaltung noch 3-mal wiederholt. Danach ist kein Tritylgehalt mehr im Reaktionsprodukt nachweisbar (Zinkchlorid in Benzol). Das Reaktionsprodukt enthält im wesentlichen 2.3.6.8.9-Pentamethyl-benzoyl-β-benzylmaltosid. Der Methylgehalt ist aber stets unterhalb des berechneten (1 bis 2%), so daß die Substanz nicht in reiner Form vorliegt. Das Präparat wurde unmittelbar zum Hexamethyläther methyliert.

125 mg Pentamethyl-benzoyl-benzylmaltosid werden mit 1.5 g Silberoxyd und 20 g Methyljodid 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung beträgt der Methoxylgehalt des Rückstandes 26.6%, der bei nochmaliger Methylierung unverändert bleibt. Durch mehrmalige Hochvakuumdestillation (140°, 3×10^{-5} mm) läßt sich der Hexamethyläther, der sich in der Spitzenfraktion anreichert, bald in analysenreinem Zustand gewinnen. Die Substanz stellt ein farbloses, zähes, klar durchsichtiges Öl dar, das bisher nicht zur Krystallisation zu bringen war. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß in der Substanz auch etwas 2.3.6.8.9.12-Hexamethyl-10-benzoyl-β-benzylmaltosid infolge nicht vollständiger Wanderung der Benzoyl-Gruppe enthalten ist. Die Menge daran dürfte aber nach dem im folgenden beschriebenen Spaltungsversuch nur klein sein.

5.027 mg Sbst.: 11.435 mg CO_2, 3.16 mg H_2O. — 2.57 mg Sbst.: 4.94 ccm $n/_{30}$-$Na_2S_2O_3$ (f = 0.9025).

$C_{32}H_{44}O_{12}$ (620.66). Ber. C 61.92, H 7.14, OCH_3 30.00.
Gef. ,, 62.08, ,, 7.08, ,, 29.90.

$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.35^0 \times 1.5)/(1.0 \times 16.525) = +31.8^0$ (Methanol).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.43^0 \times 1.5)/(1.0 \times 16.35) = +39.5^0$ (Chloroform).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.25^0 \times 1.5)/(1.0 \times 16.88) = +22.2^0$ (Benzol).

Für präparative Zwecke kann man die Verbindung auch ohne Isolierung der Zwischenstufen aus Pentamethyl-benzylmaltosid herstellen. 1500 mg 2.3.6.8.9-Pentamethyl-β-benzylmaltosid werden mit 990 mg Tritylchlorid und 5 ccm Pyridin 2 Stdn. auf 100° und anschließend nach Zugabe von 0.5 ccm Benzoylchlorid 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Pyridins (die letzten Anteile im Hochvakuum) wird zur Abspaltung der Trityl-Gruppe mit 5 ccm HCl-Eisessig (1.3 Mol. HCl auf 1 Mol. Maltosid) 15 Min. bei 0° behandelt, durch reichlich Chloroform verdünnt, mit Bicarbonat durchgeschüttelt und gründlich mit Wasser gewaschen. Der getrocknete Chloroform-Rückstand wird im Hochvakuum von Tritanol befreit (Badtemp. bis 160°). Dann wird zur Entfernung von 2.3.6.8.9-Pentamethyl-10.12-dibenzoyl-benzylmaltosid in 5 ccm Äthanol gelöst, worauf das Dibenzoat bald völlig auskrystallisiert (450 mg). — Zur Vervollständigung der Abspaltung von Trityl wird mit dem Rückstand der alkohol. Mutterlauge die Behandlung mit HCl-Eisessig wiederholt und wie oben aufgearbeitet. Hochvakuumsublimation zur Entfernung von Tritanol bei 150°. Der Rückstand (1050 mg, d. i. 58% d. Th.) wird mit 25 g Methyljodid und 5 g Silberoxyd, das in zwei Portionen zugesetzt wird, 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das mit Äther ausgezogene Produkt wird wie oben mehrmals im Hochvakuum sublimiert (185°, 2×10^{-4} mm). Ausb. 420 mg, d. i. 22.8% d. Th., bezogen auf die verwendete Menge Pentamethylbenzylmaltosid.

Abspaltung der Benzoyl-Gruppe: 337 mg Benzoylester werden mit 2 ccm $n/_7$-methylalkoholischem Natriummethylat 30 Min. auf 60° erwärmt. Der nach dem Neutralisieren mit methylalkoholischer Salzsäure, Abfiltrieren vom Kochsalz und Eindunsten erhaltene Rückstand wird zur Entfernung von Benzoesäuremethylester mehrmals mit warmem Petroläther digeriert und unmittelbar weiterverarbeitet.

Hydrolyse der Maltose-Bindung[12]): Es wird mit 15 ccm 5-proz. Salzsäure bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbad erwärmt (etwa $3^1/_2$ Stdn.). Unter diesen Bedingungen wird die Benzyl-Gruppe nicht abgespalten, was für die Trennung der beiden Glucosederivate durch Hochvakuumdestillation von besonderem Vorteil ist. Nach dem Neutralisieren mit Silbercarbonat wird das Filtrat eingedunstet und der Rückstand (213 mg) fraktioniert destilliert. Dabei wird zur quantitativen Erfassung der Reaktionsprodukte die Sublimationsapparatur für Hochvakuum benutzt.

2.3.6-Trimethyl-benzylglucosid reichert sich in der Vorfraktion so stark an (Tafel 2), daß die zweite Spaltungskomponente 2.3.4-Trimethyl-glucose nach 2-maligem Destillieren analysenrein abgetrennt werden kann.

Tafel 2.

Fraktion	mg	Badtemp.	Druck	% OCH_3	$[\alpha]_D^{20}$
1	9	80°	10^{-4}	—	—
2	60	130°	10^{-4}	35.35*)	+ 8.3°
3	42	140°	10^{-4}	40.91**)	+41.1° (Methanol)
Rückstand	100	bis 180° geht nichts über			

*) Ber. für Trimethyl-benzylglucosid 29.91 %.
**) Ber. für Trimethylglucose 41.89 %.

Der Rückstand besteht aus unangegriffenem Hexamethyl-benzylmaltosid. Nach nochmaliger Sublimation (130°, 5×10^{-5} mm) von Fraktion 3 wird die Trimethylglucose in analysenreinem Zustand erhalten.

1.81 mg Sbst.: 4.83 ccm $n/_{30}$-$Na_2S_2O_3$ (f = 0.9025).
$C_9H_{18}O_6$ (222.23). Ber. OCH_3 41.89. Gef. OCH_3 41.51.

Die Trimethylglucose krystallisiert nicht und ist daher nicht 2.3.6-Trimethyl-glucose, die außerordentlich leicht krystallisiert. Da die Methylstellung an Kohlenstoffatom 2 und 3 sicher ist, bleibt für die Stellung der dritten Methyl-Gruppe nur Kohlenstoffatom 4 übrig. Der Drehwert der Trimethylglucose entspricht annähernd den im Schrifttum[13]) angegebenen Werten für 2.3.4-Trimethyl-glucose.

$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.175° \times 1.5)/(1.0 \times 4.4) = +59.7°$ (Methanol).
$[\alpha]_D^{20}$: $(+0.183° \times 1.5)/(1.0 \times 4.4) = +62.4°$ (Wasser).

Irvine und Oldham geben für 2.3.4-Trimethyl-glucose in Wasser Drehwerte zwischen +42.7° und 66.8° und in Methanol Werte zwischen +55.6° bis 69.1° an.

[12]) Vorschrift entsprechend W. N. Haworth u. G. C. Leitch, Journ. chem. Soc. London **115**, 809 [1919]; J. C. Irvine u. J. M. A. Black, Journ. chem. Soc. London **1926**, 862, 879.

[13]) J. C. Irvine u. J. W. H. Oldham, Journ. chem. Soc. London **119**, 1756 [1921].

Lebenslauf

Am 26. März 1911 wurde ich in Berlin als Sohn des Postrats Otto Gramberg geboren. Nach dreijährigem Besuch der Vorschule war ich von 1921 bis 1930 Schüler des Bugenhagen Gymnasiums in Treptow a. d. R., des Städt. Gymnasiums in Lauenburg, Pomm, und des Friedrichs- und Humboldt-Gymnasiums in Berlin; an letzterer Anstalt erhielt ich Ostern 1930 das Zeugnis der Reife. Von 1930 bis 1936 studierte ich an der Technischen Hochschule Berlin, München, Wien, Graz, sowie an der Universität Graz und Rostock. Am 29. Januar 1935 legte ich die Verbandsvorprüfung, am 26. Juni 1936 die Verbandshauptprüfung in Rostock ab. Meine Lehrer waren die HHrn. Professoren Hofmann, Manchot, Jantsch, Skrabal, Trautz, Stoermer und Hess. Meine Doktorarbeit machte ich von September 1936 bis Mai 1939 bei Hrn. Prof. Dr. K. Hess im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem. Für die Überlassung des Themas sowie stets förderndes Interesse an meiner Arbeit bin ich Hrn. Prof. Hess zu besonderem Dank verpflichtet.

Märkische Druckanstalt W. Hentschel K.-G., Berlin N 65